



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 22 481 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 F 4/642
C 08 F 4/646
C 08 F 10/00

⑳ Aktenzeichen: 196 22 481.0
㉔ Anmeldetag: 5. 6. 96
㉚ Offenlegungstag: 11. 12. 97

DE 196 22 481 A 1

㉚ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉚ Erfinder:
Fritze, Cornelia, Dr., 60529 Frankfurt, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 44 06 964 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Geträgertes Katalysatorsystem, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Polymerisation von Olefinen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem, das mindestens eine Metallocenkomponente, mindestens eine Cokatalysatorkomponente und mindestens ein modifiziertes anorganisches Oxid von Silizium, Aluminium oder Gemischen davon enthält, wobei das modifizierte Oxid mindestens eine der Gruppen Stickstoff, Fluor, Phosphor oder Schwefel enthaltende organische Silizium-Reste enthält.

DE 196 22 481 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 050/118

18/24

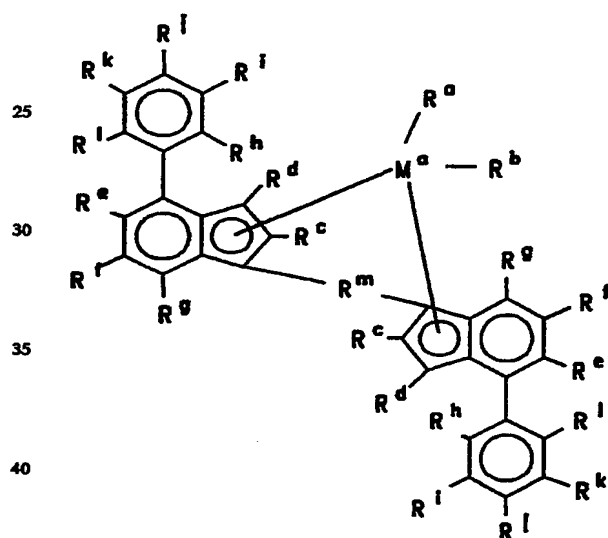
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein hochaktives geträgertes Katalysatorsystem, das vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden kann und ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie Polymere, die mit dem geträgerten Katalysatorsystem hergestellt werden.

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen sind bekannt, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer Cokatalysatorkomponente vom Typ eines Aluminoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymere mit enger Molmassenverteilung.

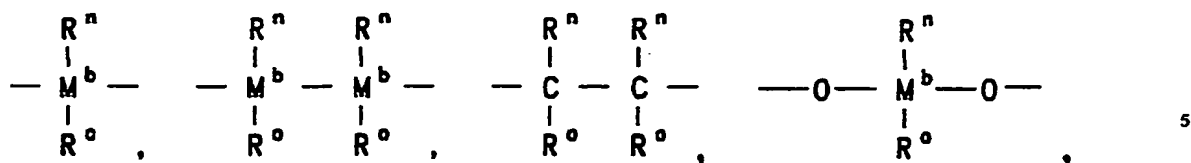
Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Weiterhin sind homogene Katalysatorsysteme nicht für die Herstellung von Polyolefinen in der Gasphase einsetzbar. Zur Vermeidung der Belagbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

Aus der EP-A-576970 ist ein Katalysatorsystem bekannt, das ein Metallocen der Formel

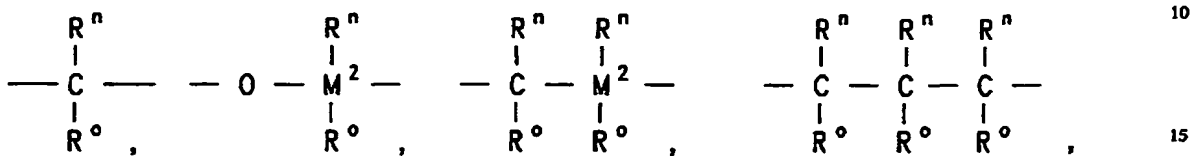


enthält, worin

M^a ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} -Alkyl-, eine C_1-C_{10} -Alkoxy-, eine C_6-C_{10} -Aryl-, eine C_6-C_{10} -Aryloxy-, eine C_2-C_{10} -Alkenyl-, eine C_7-C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7-C_{40} -Alkylaryl-, eine C_6-C_{40} -Arylalkenyl-, eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom bedeuten, die Reste R^c gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine $-NR^p_2$, $-SR^p$, $-OSiR^p_3$, $-SiR^p_3$ oder $-PR^p_2$ -Rest bedeuten, worin R^p ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6-C_{10} -Arylgruppe ist, R^d bis R^l gleich oder verschieden sind und die für R^c genannten Bedeutungen besitzen, oder benachbarte Reste R^d bis R^l mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aromatische oder aliphatische Ringe bilden, oder die Reste R^e und R^h oder R^i mit den sie verbindenden Atomen einen aromatischen oder aliphatischen Ring bilden, R^m



5



10

15

20



25

ist, wobei R^n und R^o gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkyl-, eine C_1-C_{10} -Fluoralkyl-, eine C_1-C_{10} -Alkoxy-, eine C_6-C_{10} -Aryl-, eine C_6-C_{10} -Fluoraryl-, eine C_6-C_{10} -Aryloxy-, eine C_2-C_{10} -Alkenyl-, eine C_7-C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7-C_{40} -Alkylaryl-, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe bedeuten, oder R^n und R^o jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und M^b Silizium, Germanium oder Zinn ist und einen geträgerten Cokatalysator enthält. Mit diesem geträgerten Katalysatorsystem wird isotaktisches Polypropylen mit einer Aktivität von 50 bis 540 kg PP/g Metallocen xh bei einem Al: Zr-Verhältnis von $>400:1$ erhalten.

30

In der EP-A-287666 wird ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators beschrieben, der aus einer Übergangsmetallverbindung, einem Aluminoxan, einer Organoaluminiumverbindung mit einer anderen Kohlenwasserstoffgruppe als n-Alkylgruppen und einem anorganischen Träger, der mit einer Organometallverbindung oder einer halogenenthaltenen Siliconverbindung modifiziert sein kann, als feste Katalysatorkomponente besteht, wobei die Übergangsmetallverbindung angegeben wird durch die Formel

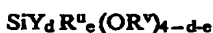
35



40

worin R^k eine Cycloalkadienylgruppe bedeutet, R^l , R^m und R^n gleich oder verschieden sind und jeweils eine Cycloalkadienylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylalkylgruppe, ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom bedeuten, Me Zirkonium, Titan oder Hafnium bedeutet, k 1, 2, 3 oder 4 ist, l, m und n 0, 1, 2 oder 3 sind und $k+l+m+n=4$ ist. Die zur Modifizierung des anorganischen Trägers eingesetzten halogenhaltigen Siliconverbindungen werden angegeben durch die Formel

45



worin Y ein Chlor- oder ein Bromatom bedeutet, R^u und R^v unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, d 1 bis 4 und e 0 bis 4 ist und $d+e$ 1 bis 4 ist. Mit diesem Verfahren werden Polymere mit guten Ausbeuten erhalten.

50

In EP-A-206794 werden zur chemischen Modifizierung der Hydroxylgruppen auf einer Trägoberfläche beispielsweise $SiCl_4$, Chlorosilane wie Trimethylchlorosilan oder Dimethylaminotrimethylsilan genannt. Es wird eine gute Polymerisationsaktivität erhalten.

EP-A-553491 offenbart einen Katalysator für die Polymerisation von Olefinen bestehend aus einer geträgerten Übergangsmetallverbindung charakterisiert durch ein kohlenstoffverbrücktes biscyclopentadienylanaloges Ligandensystem und ein Aluminoxan. Die verwendete anorganische Trägerkomponente wird mit einer organischen oder anorganischen Verbindung modifiziert, um den Gehalt an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zu reduzieren. Beispielsweise werden dazu Organoaluminium-, Organomagnesium- oder Organosiliconverbindungen wie Trimethylsilan oder Dimethyldichlorosilan verwendet. Es werden Polymere in guten Ausbeuten und guter Pulvermorphologie erhalten.

55

60

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein geträgertes Katalysatorsystem mit besonders hoher Aktivität und ein umweltschonendes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Polymeren bereitzustellen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch ein geträgertes Katalysatorsystem gelöst, das mindestens eine Metallocenkomponente, mindestens eine Cokatalysatorkomponente und mindestens ein modifiziertes anorganisches Oxid von Silizium, Aluminium oder Gemischen davon enthält, wobei das modifizierte Oxid mindestens eine der Gruppen Stickstoff, Fluor, Phosphor oder Schwefel enthaltende organi-

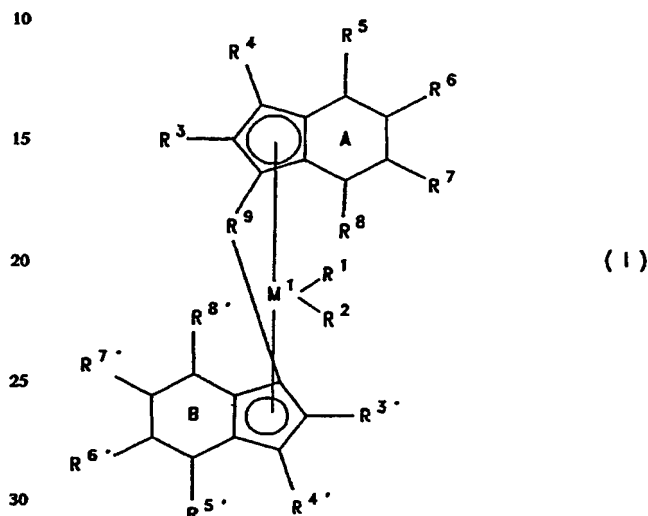
65

sche Silizium-Reste enthält.

Das Katalysatorsystem wird erfindungsgemäß hergestellt, in dem mindestens ein Metallocen und mindestens ein modifizierter Träger gemischt werden.

Als Metallocenkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann grundsätzlich jedes Metallocen dienen. Das Metallocen kann sowohl verbrückt als auch unverbrückt sein und gleiche oder verschiedene Liganden aufweisen. Bevorzugt sind Metallocene der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente, wie Titan, Zirkonium oder Hafnium, besonders bevorzugt ist Zirkonium.

Es handelt sich bevorzugt um Metallocene der nachstehenden Formel I



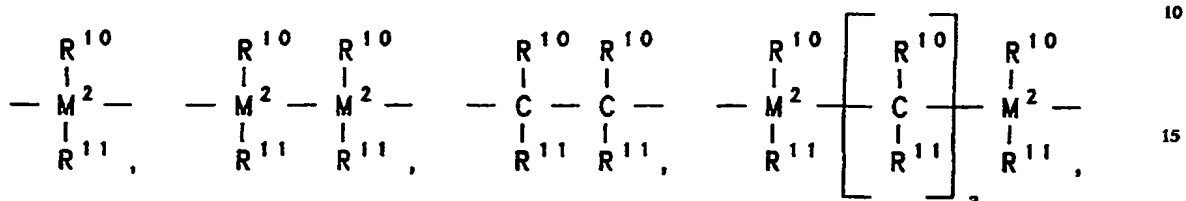
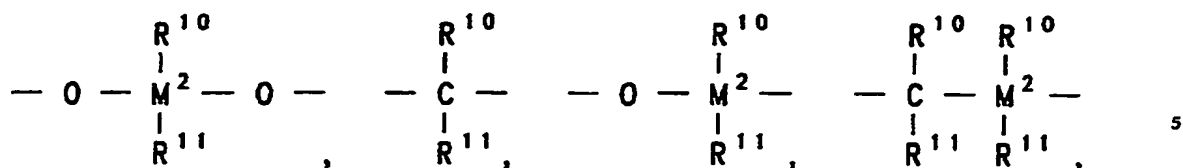
worin

M¹ ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁–C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁–C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆–C₂₀-Arylgruppe, eine C₆–C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂–C₁₀-Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR¹²-Gruppe, wobei R¹² eine C₁ bis C₁₀-Alkylgruppe oder C₆ bis C₁₄-Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

R³ bis R⁸ und R^{3'} bis R^{8'} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁–C₄₀-Kohlenwasserstoffgruppe, die linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, wie eine C₁–C₁₀-Alkylgruppe, C₂–C₁₀-Alkenylgruppe, C₆–C₂₀-Arylgruppe, eine C₇–C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇–C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₆–C₄₀-Arylalkenylgruppe, bedeuten, oder benachbarte Reste R⁴ bis R⁸ und/oder R^{4'} bis R^{8'} mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

R⁹ eine Verbrückung bedeutet, bevorzugt



wobei R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe ist wie eine C_1-C_{20} -Alkyl-, eine C_1-C_{10} -Fluoralkyl-, eine C_1-C_{10} -Alkoxy-, eine C_6-C_{14} -Aryl-, eine C_6-C_{10} -Fluoraryl-, eine C_6-C_{10} -Aryloxy-, eine C_2-C_{10} -Alkenyl-, eine C_7-C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7-C_{40} -Alkylaryl-, oder eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe oder R^{10} und R^{11} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und a eine ganze Zahl von Null bis 18 ist, M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist, und die Ringe A und B gleich oder verschieden, gesättigt oder ungesättigt sind.

R^9 kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

Die den Verbindungen I entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydroindenylanaloga sind ebenfalls von Bedeutung.

In Formel I gilt bevorzugt, daß

M^1 Zirkonium ist,

R^1 und R^2 gleich sind und für Methyl oder Chlor, insbesondere Chlor, stehen und

$R^9 = M^2R^{10}R^{11}$ ist, worin M^2 Silizium oder Germanium ist und R^{10} sowie R^{11} eine C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe, wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{14} -Aryl ist,

R^5 und R^6 bevorzugt gleich oder verschieden sind und eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_7-C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe bedeuten.

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylliganden der Metallocene der Formel I sind bevorzugt in 2-, 2,4-, 4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- und 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 2,4-Stellung, substituiert. Bevorzugte Substituenten sind eine C_1-C_4 -Alkylgruppe wie z. B. Methyl, Ethyl oder Isopropyl oder eine C_6-C_{10} -Arylgruppe wie Phenyl, Naphthyl oder Mesityl. Die 2-Stellung ist bevorzugt durch eine C_1-C_4 -Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl substituiert.

Besonders bevorzugt sind Zirconocene, die Tetrahydroindenylidderivate und Indenylidderivate als Liganden tragen.

Von besonderer Bedeutung sind weiterhin Metallocene der Formel I, bei denen die Substituenten in 4- und 5-Stellung der Indenylreste (R^5 und R^6 sowie R^5' und R^6') zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, bevorzugt einen Sechsring. Dieses kondensierte Ringsystem kann ebenfalls durch Reste in der Bedeutung von R^3-R^8 substituiert sein. Beispielhaft für solche Verbindungen I ist Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid zu nennen.

Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, die in 4-Stellung eine C_6-C_{20} -Arylgruppe und in 2-Stellung eine C_1-C_4 -Alkylgruppe tragen. Beispielhaft für solche Verbindungen der Formel I ist Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid.

Beispiele für die Metallocenkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4- α -acenaphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 15 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-tert-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4- α -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 30 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 35 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Bis(butylcyclopentadienyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 Bis(methylindenyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)Zr + CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 Dimethylsilandiyl(tert-Butylamido)(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 50 [Tris(pentafluorophenyl)(cyclopentadienyliden)borato](cyclopentadienyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dienylzirkonium
 Dimethylsilandiyl-[tris(pentafluorophenyl)(2-methyl-4-phenylindenyliden)borato](2-methyl-4-phenylindenyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dienylzirkonium
 Dimethylsilandiyl-[tris(trifluoromethyl)(2-methylbenzindenyliden)borato](2-methylbenzindenyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dienylzirkonium
 55 Dimethylsilandiyl-[tris(pentafluorophenyl)(2-methyl-indenyliden)borato](2-methyl-indenyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dienylzirkonium
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 60 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 65 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4- α -acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl 5
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl 10
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-*t*-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl 15
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4- α -acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl 20
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl 25
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl 30
 Besonders bevorzugt sind:
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4- α -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid, 35
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid.

Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind in Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63—67 und der dort zitierten Dokumente beschrieben. 40

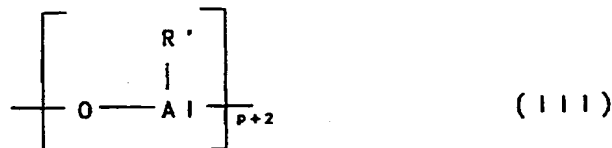
Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen Cokatalysator.

Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysatorsystem enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

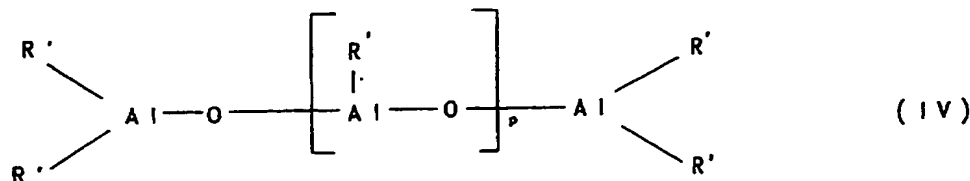
Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel II 45



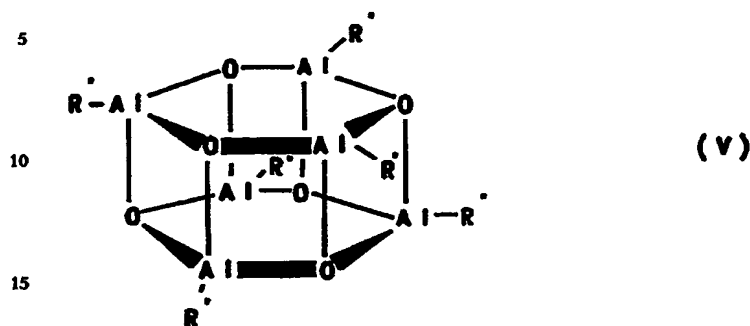
verwendet. Aluminoxane können beispielsweise cyclisch wie in Formel III 50



oder linear wie in Formel IV 60



oder vom Cluster-Typ wie in Formel V sein, vgl. JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969.



20 Die Reste R' in den Formeln (II), (III), (IV) und (V) können gleich oder verschieden sein und eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die Reste R' gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

25 Sind die Reste R' unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01-40% (Zahl der Reste R') enthalten sind.

30 Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R' werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR'₃ + AlR''₃) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A-302424).

35 Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

40 Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5-Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

45 Besonders bevorzugt sind bororganische Verbindungen. Beispiele für Lewis-Säuren sind Trifluoroboran, Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

50 Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate, SbF₆⁻, CF₃SO₃⁻ oder ClO₄⁻. Als kationisches Gegenion werden Lewis-Basen wie Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyl-diphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche erfindungsgemäßen ionischen Verbindungen sind

55 Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,
Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,
Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,
60 Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
65 Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
 Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.

5

Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder N, N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

10

Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

Als Kokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie 7,8-Dicarbaundecaboran(13), Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,

15

Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,
 Tri(butyl)ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,
 4-Carbanonaboran(14)Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,

Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,
 Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,
 Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorododecaborat,

20

Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,
 Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,
 Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,
 Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)ferrat(III) von Bedeutung.

25

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems ist ein modifizierter organischer oder anorganischer Träger, bevorzugt wird mindestens ein anorganisches Oxid, das an seiner Oberfläche reaktive Gruppen, wie OH-Gruppen besitzt, mit einer N-, F-, P- und/oder S-enthaltenen Substanz umgesetzt. Ein anorganisches Oxid kann beispielsweise SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O , Li_2O sein.

30

Insbesondere bevorzugt ist Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der modifizierte Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 150 bis 500 m^2/g , besonders bevorzugt von 200 bis 400 m^2/g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers ist von 1 bis 500 μm , bevorzugt von 5 bis 350 μm , besonders bevorzugt von 10 bis 200 μm . Das Porenvolumen des Trägers ist von 0,5 bis 4,0 ml/g , bevorzugt von 1,0 bis 3,5 ml/g , ganz besonders bevorzugt von 1,2 bis 3 ml/g . Die poröse Struktur des Trägers bewirkt einen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) im Trägerpartikel, des Trägermaterials oder des Träger-Formkörpers.

35

Die Form der Poren ist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren sind durch kleine Porenöffnungen miteinander zum Teil verbunden. Der Porendurchmesser beträgt etwa 2 bis 100 nm.

Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Modifizierung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Träger-Teilchengrößen können z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

40

Der erfindungsgemäße modifizierte Träger wird aus der Umsetzung eines oder mehrerer anorganischer Oxide erhalten, bevorzugt Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid mit einer bevorzugt siliziumorganischen Verbindung, die N-, F-, P- und/oder S-Gruppen enthält. Diese Verbindung reagiert mit den reaktiven Gruppen auf der Oberfläche des Trägers, bevorzugt mit OH-Gruppen. Dadurch wird erreicht man eine Reduzierung des Anteils der für das katalytisch aktive System desaktivierenden OH-Gruppen auf der Oberfläche des Trägers und somit eine Aktivitätssteigerung des Katalysatorsystems.

45

Der erfindungsgemäße Träger wird bei 100°C bis 800°C bei 0,01 bar bis 0,001 bar oder bei 100°C bis 800°C im Inertgasstrom für 5–45 h getrocknet, um physisorbiertes Wasser zu entfernen. Das so getrocknete Trägermaterial wird mit mindestens einer siliziumorganischen Verbindung der Formel VI umgesetzt.

50



worin R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C_1 – C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe, wie zum Beispiel eine C_1 – C_{20} -Alkylgruppe, eine C_2 – C_{20} -Alkenylgruppe, eine C_5 – C_{30} -Arylgruppe, eine C_5 – C_{30} -Arylalkylgruppe, eine C_5 – C_{30} -Arylalkenylgruppe, eine C_5 – C_{30} -Alkylarylgruppe, eine C_1 – C_{20} -Alkylalkoxygruppe, eine C_1 – C_{20} -Alkenylalkoxygruppe, eine C_5 – C_{30} -Arylalkoxygruppe, eine C_1 – C_{20} -Alkoxyalkylgruppe, eine C_5 – C_{30} -Alkylalkoxygruppe, eine C_5 – C_{30} -Arylalkoxygruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe oder ein Wasserstoffatom bedeuten und w, x, y, z 0, 1, 2, 3 oder 4 und $w + x + y + z$ gleich 4 ist und mindestens einer der Reste R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} eine C_1 – C_{20} -Amino-, Phosphino-, Thiol- oder halogenhaltige Gruppe, wie zum Beispiel eine C_1 – C_{20} -Aminogruppe, eine C_1 – C_{20} -Alkylaminogruppe, eine C_1 – C_{20} -Alkylaminoalkylgruppe, eine C_5 – C_{30} -Arylaminogruppe, eine C_1 – C_{20} -Phosphinogruppe, eine C_1 – C_{20} -Alkylphosphinogruppe, eine C_5 – C_{30} -Arylphosphinogruppe, eine Thiolgruppe, eine C_5 – C_{30} -Arylthiolgruppe, eine C_2 – C_{20} -Alkenylthiolgruppe, eine C_1 – C_{20} -Alkylthiolgruppe, eine C_1 – C_{20} -Alkylthioalkylgruppe, eine C_1 – C_{20} -Alkylthioarylgruppe, eine C_5 – C_{30} -Arylthioalkenylgruppe, ein Fluoratom, eine C_1 – C_{20} -Fluoroalkylgruppe, eine C_5 – C_{30} -Fluoroarylgruppe oder eine C_2 – C_{20} -Fluoroalkenylgruppe ist und wobei einer der Reste R^{13} bis R^{16} zwei siliziumorganische Einheiten verbrücken kann.

65

In Formel VI gilt bevorzugt R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine

C_1-C_{20} -Alkylgruppe, C_2-C_{20} -Alkenylgruppe, eine C_3-C_{30} -Arylalkylgruppe, eine C_5-C_{30} -Arylalkenylgruppe, eine C_1-C_{20} -Alkyloxygruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe oder ein Wasserstoffatom bedeuten und w, x, y, z 0, 1, 2, 3 oder 4 und $w+x+y+z$ gleich 4 ist und mindestens einer der Reste $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$ eine C_1-C_{20} -Amino-, Phosphino-, Thiol- oder Halogenhaltige Gruppe, wie zum Beispiel eine C_1-C_{20} -Alkylamino-
 5 gruppe, C_1-C_{20} -Alkylaminoalkylgruppe, eine C_3-C_{20} -Arylaminogruppe, eine C_1-C_{20} -Alkylphosphinogruppe, C_1-C_{20} -Alkylphosphinoalkylgruppe, eine C_3-C_{20} -Arylphosphinogruppe, eine C_3-C_{20} -Arylthiolgruppe, eine C_2-C_{20} -Alkenylthiolgruppe, eine C_1-C_{20} -Alkylthiolgruppe, eine C_1-C_{20} -Alkylthioalkylgruppe, eine C_1-C_{20} -Alkylthioarylgruppe, eine C_3-C_{20} -Arylthioalkenylgruppe, ein Fluoratom, eine C_1-C_{20} -Fluoroalkylgruppe oder eine C_3-C_{20} -Fluoroarylgruppe ist.

10 In Formel VI gilt ganz besonders bevorzugt $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$ unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C_1-C_{20} -Alkylgruppe, C_2-C_{20} -Alkenylgruppe, eine C_1-C_{20} -Alkyloxygruppe, ein Halogenatom, oder ein Wasserstoffatom bedeuten und w, x, y, z 0, 1, 2, 3 oder 4 und $w+x+y+z$ gleich 4 ist und mindestens einer der Reste $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$ eine thiolhaltige Gruppe, wie zum Beispiel eine C_3-C_{20} -Arylthiolgruppe, eine C_2-C_{20} -Alkenylthiolgruppe, eine C_1-C_{20} -Alkylthiolgruppe, eine C_1-C_{20} -Alkylthioalkylgruppe, eine C_1-C_{20} -Alkylthioarylgruppe oder eine C_3-C_{20} -Arylthioalkenylgruppe ist.

15 Beispiele für die erfindungsgemäße Siliziumorganische Verbindung sind

3,3,3-Trifluoropropyltrichlorosilan
 1H, 1H, 2H, 2H,-Perfluorodecyltrichlorosilan
 1H, 1H, 2H, 2H,-Perfluorooctyltrichlorosilan
 20 2-(Diphenylphosphino)ethyltriethoxysilan
 3-Aminopropyltrimethylethoxysilan
 4-Aminobutyltrimethylethoxysilan
 (Heptafluoroisopropoxy)propylmethyldichlorosilan
 Bis(3-(Triethoxysilyl)propyl)amin
 25 Bis-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin
 Methylthioltrimethylethoxysilan
 3-Propyl-thioltrimethoxysilan
 3-Propyl-thioltriethoxysilan
 2-Ethyl-thioltriethoxysilan
 30 3-Diethylaminopropyltrimethoxysilan
 N,N-Dimethyl-3-aminopropyltriethoxysilan
 3-(2-Imidazolin-1yl)propyltriethoxysilan
 N,N-Dibutyl-4-aminobutyltrimethoxysilan
 N-Hexyl-N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan
 35 Ethylthiolmethyldiethoxysilan
 6-Hexylthioltriethoxysilan
 8-Octylthiolmethyldimethoxysilan
 Bis(3-propylthiol)-diethoxysilan
 Methylthiolmethyldimethoxysilan

40 Die Modifizierung des Trägers erfolgt in der Weise, daß man das Trägermaterial in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Dichlormethan, suspendiert und zu dieser Suspension eine Lösung der siliziumorganischen Verbindung langsam zutropfen läßt und bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels für mehrere Stunden reagieren läßt. Bei Raumtemperatur wird das nun modifizierte Trägermaterial mittels Filtration, Waschen und Trocknung nachbehandelt. Die Trocknung erfolgt bei 20 bis 140°C und
 45 0,01 bis 0,001 bar. Die Reaktionstemperatur beträgt bevorzugt -20 bis +150°C, insbesondere 40 bis 150°C. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 36 Stunden, bevorzugt 1-3 Stunden. Es wird vorzugsweise im äquimolaren Bereich bezüglich des Gehalts an reaktiven Gruppen auf der Oberfläche des Trägermaterials gearbeitet. Die Reaktion wird unter Inertbedingungen durchgeführt.

Man erhält einen erfindungsgemäß modifizierten Träger, der dadurch charakterisiert ist, daß dessen Anteil an reaktiven Gruppen auf der Trägeroberfläche, die für die Metallocenkomponente des erfindungsgemäßen Katalysators ein Gift darstellen können, durch die zuvor beschriebene Behandlung reduziert worden ist. Erfindungsgemäß beschreibt der Ausdruck modifizierter Träger, einen Träger, der wie vorstehend beschreiben behandelt worden ist. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird die modifizierte Trägerkomponente mit mindestens einer Metallocen- und bevorzugt mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt in einem geeigneten Lösungsmittel wie Pentan, Heptan, Toluol, Dichlormethan oder Dichlorbenzol, in dem die inertisierte Trägerkomponente suspendiert wird und mit einer Lösung der Metallocen- und Cokatalysatorkomponente vermischt wird oder bevorzugt so, daß 110 bis 370% des Porenvolumens der Trägerkomponente als Lösung der Metallocen- und Cokatalysatorkomponente insgesamt zugegeben werden. Die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird bei -20 bis 150°C, bevorzugt bei 20 bis 50°C und einer Kontaktzeit zwischen 15 Minuten und 25 Stunden, bevorzugt zwischen 15 Minuten und
 60 15 Stunden durchgeführt.

Man erhält das erfindungsgemäße Katalysatorsystem mit einem Metallocengehalt, bevorzugt Zirkoniumgehalt von 0,001 bis 2 mmol Zr/g_{Träger}, bevorzugt von 0,01 bis 0,5 mmol Zr/g_{Träger}, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,1 mmol Zr/g_{Träger}. Wird mindestens ein Aluminoxan als Cokatalysatorkomponente verwendet liegt das Aluminium/Zirkoniumverhältnis zwischen 50 : 1 und 1000 : 1 (Al : Zr), bevorzugt von 100 : 1 bis 700 : 1 (Al : Zr). Werden Borverbindungen als Cokatalysatorkomponente verwendet liegt das Bor/Zirkoniumverhältnis im Bereich von 1 : 1 bis 50 : 1 (B : Zr), bevorzugt von 1 : 1 bis 10 : 1 (B : Zr).

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem werden Polymere, wie Polypropylen mit hoher Stereo- und

Regiospezifität in außerordentlich hoher Aktivität erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens einen modifizierten Träger. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^{17} - CH=CH - R^{18}$ polymerisiert, worin R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen, bedeuten, und R^{17} und R^{18} zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylbornen oder Norbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Ethen oder Propen homopolymerisiert, oder Ethen mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen, wie Propen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien oder Norbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere und Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Copolymere.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von -60 bis 250°C , besonders bevorzugt 50 bis 200°C , durchgeführt. Der Druck beträgt bevorzugt $0,5$ bis 2000 bar, besonders bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisationszeit beträgt von 10 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt von 30 Minuten bis 120 Minuten.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Bevorzugt enthält das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysatorsystem eine Übergangsmetallverbindung der Metallocenkomponente. Es können auch Mischungen zweier oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen der Metallocenkomponente eingesetzt werden, beispielsweise zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter oder multimodaler Molmassenverteilung und sogenannten Reaktorblends.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann als Pulver oder noch mit Lösemittel behaftet in einem inerten Suspensionsmittel wieder resuspendiert werden. Die Suspension kann in das Polymerisationssystem eingeführt werden.

Vor der Zugabe des erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsystems in das Polymerisationssystem ist eine Reinigung des Olefins mit einer Aluminiumalkylverbindung, wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium, Isoprenylaluminium oder Aluminoxane oder Boralkyl und -arylverbindungen zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt. Wird diese Reinigung im Polymerisationssystem selbst durchgeführt, wird die Aluminiumalkylverbindung in einer Konzentration von $0,01$ bis 100 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von $0,1$ bis 10 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt $0,5$ bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird das Katalysatorsystem in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-8} , besonders bevorzugt 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Es wird beispielsweise in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff gearbeitet; als solcher sei beispielsweise Propan, Butan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt. Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung von Formkörpern wie Folien, Platten oder Großhohlkörpern wie beispielsweise Rohre geeignet.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem wird eine Katalysatoraktivität von 100 bis 350 kg PP/g Metallocen xh bei einem Cokatalysator: Metallocen-Verhältnis $< 400:1$ erreicht. Die erfindungsgemäßen Polymere weisen Schmelzpunkte von 143 bis 165°C auf.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Allgemeine Angaben

Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über einem geeigneten Trockenmittel und anschließender Destillation unter Argon

absoluiert. Als sphärische, poröse Trägermaterialien wurden Silicas eingesetzt wie MS-Typen der Fa. PQ Corporation, ES- oder EP-Typen der Fa. Crosfield, oder Silica-Typen 948, 952, 955 der Fa. Grace Davison oder ähnliche. Die Verbindungen wurden mit ^1H -HMR, ^{13}C -NMR und IR-Spektroskopie charakterisiert.

5

Beispiel 1

Modifizierung des Trägermaterials

50 g SiO_2 (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 140°C und 10 mbar) wurden in 260 ml Toluol suspendiert und tropfenweise unter Rühren langsam mit 25 g Mercaptopropyl(trimethoxy)silan versetzt. Unter Rückfluß wurde diese Mischung 20 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert. Der Feststoff wurde dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

15

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

Eine Lösung von 10 mg (0,016 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid mit 1 cm^3 30%iger (4,81 mmol) Methylaluminioxanlösung in Toluol wird mit 1 g des modifizierten Trägermaterials, resuspendiert in 5 ml Toluol, vermischt. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurde in Toluol resuspendiert.

20

Polymerisation

Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm^3 -Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm^3 flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 3 cm^3 Triisobutylaluminium (pure 12 mmol) mit 30 cm^3 Hexan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt ($4^\circ\text{C}/\text{min}$) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 3,3 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 330 kg PP/g Metallocen xh.

30

Beispiel 2

Modifizierung des Trägermaterials

10 g SiO_2 (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 140°C und 10 mbar) wurden in 60 ml Toluol suspendiert und tropfenweise unter Rühren langsam mit 3,8 g Mercaptomethyl(diethoxy)methylsilan versetzt. Unter Rückfluß wurde diese Mischung 20 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert. Der Feststoff wurde dreimal mit je 20 ml Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

40

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

Eine Lösung von 10 mg (0,016 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid mit 1 cm^3 30%iger (4,81 mmol) Methylaluminioxanlösung in Toluol wird mit 1 g des modifizierten Trägermaterials, resuspendiert in 5 ml Toluol, vermischt. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurde in Toluol resuspendiert.

50

Polymerisation

Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm^3 -Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm^3 flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 3 cm^3 Triisobutylaluminium (pur, 12 mmol) mit 30 cm^3 Hexan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt ($4^\circ\text{C}/\text{min}$) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 2,9 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 290 kg PP/g Metallocen xh.

60

Beispiel 3

Modifizierung des Trägermaterials

10 g SiO_2 (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 140°C und 10 mbar) wurden in 60 ml Toluol suspendiert und tropfenweise unter Rühren langsam mit 4,8 g Mercaptopropylmethyl(dimethoxy)silan versetzt. Unter Rückfluß wurde diese Mischung 20 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert. Der Feststoff wurde dreimal mit je 20 ml Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

65

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

Eine Lösung von 10 mg (0,064 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid mit 1 cm³ 30%iger (19,23 mmol) Methylaluminoxanlösung in Toluol wird mit 1 g des modifizierten Trägermaterials, resuspendiert in 5 ml Toluol, vermischt. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurde in Toluol resuspendiert.

Polymerisation

Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 3 cm³ Triisobutylaluminium (pur, 12 mmol) mit 30 cm³ Hexan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 3,1 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 310 kg PP/g Metallocen xh.

Vergleichsbeispiel

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

Eine Lösung von 10 mg (0,016 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid mit 1 cm³ 30%iger (4,81 mmol) Methylaluminoxanlösung in Toluol wird mit 2 g SiO₂ (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 140°C und 10 mbar), suspendiert in 15 ml Toluol, vermischt. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurde in Toluol resuspendiert.

Polymerisation

Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 3 cm³ Triisobutylaluminium (pur, 12 mmol) mit 30 cm³ Hexan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 1,8 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 180 kg PP/g Metallocen xh.

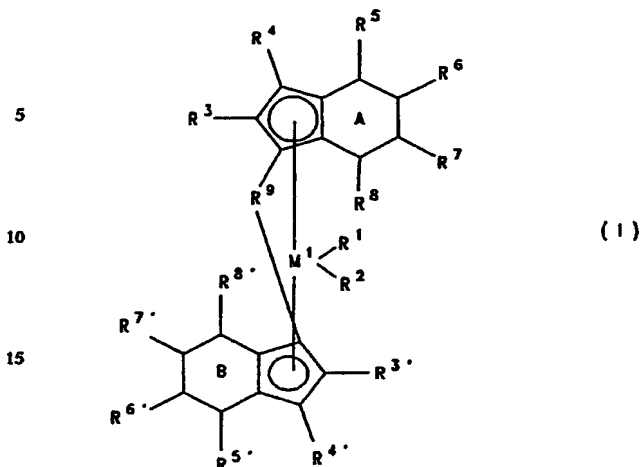
Patentansprüche

1. Geträgertes Katalysatorsystem, enthaltend mindestens eine Metallocenkomponente und mindestens eine Cokatalysatorkomponente und mindestens ein modifiziertes anorganisches Oxid von Silizium, Aluminium oder Gemischen davon, wobei das modifizierte Oxid mindestens eine der Gruppen Stickstoff, Fluor, Phosphor oder Schwefel enthaltende organische Silizium-Reste enthält.
2. Geträgertes Katalysatorsystem nach Anspruch 1, wobei das modifizierte anorganische Oxid gleiche oder verschiedene Gruppen mit der allgemeinen Formel



enthält, worin R gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe, wie eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, C₂-C₂₀-Alkenylgruppe, C₃-C₃₀-Arylgruppe, C₃-C₃₀-Arylalkylgruppe, C₃-C₃₀-Arylalkenylgruppe, C₃-C₃₀-Alkylarylgruppe, C₁-C₂₀-Alkoxygruppe, C₁-C₂₀-Alkenyloxygruppe, C₅-C₃₀-Aryloxygruppe, C₁-C₂₀-Alkoxyalkylgruppe, C₃-C₃₀-Alkylaryloxygruppe, C₃-C₃₀-Arylalkylgruppe bedeuten und mindestens einer der Reste eine C₁-C₂₀-Amino-, Phosphino-, Thio- oder Halogenhaltige Gruppe, wie C₁-C₂₀-Aminogruppe, C₁-C₂₀-Alkylaminogruppe, C₁-C₂₀-Alkylaminoalkylgruppe, C₃-C₂₀-Arylaminogruppe, C₁-C₂₀-Phosphinogruppe, C₁-C₂₀-Alkylphosphinogruppe, C₁-C₂₀-Alkylphosphinoalkylgruppe, C₃-C₂₀-Arylphosphinogruppe, Thiolgruppe, C₃-C₂₀-Arylthiolgruppe, C₂-C₂₀-Alkenylthiolgruppe, C₁-C₂₀-Alkylthiolgruppe, C₁-C₂₀-Alkylthioalkylgruppe, C₁-C₂₀-Alkylthioarylgruppe, C₃-C₂₀-Arylthioalkenylgruppe, C₁-C₂₀-Fluoralkylgruppe, C₃-C₂₀-Fluoroarylgruppe oder C₂-C₂₀-Fluoralkenylgruppe ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

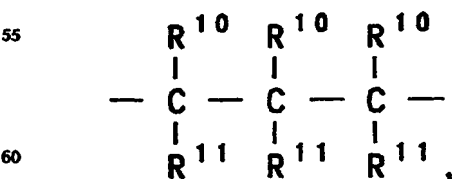
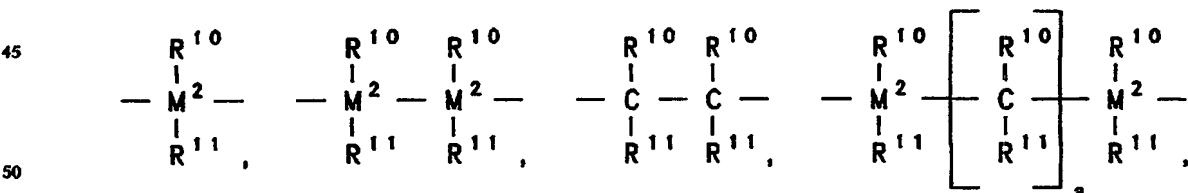
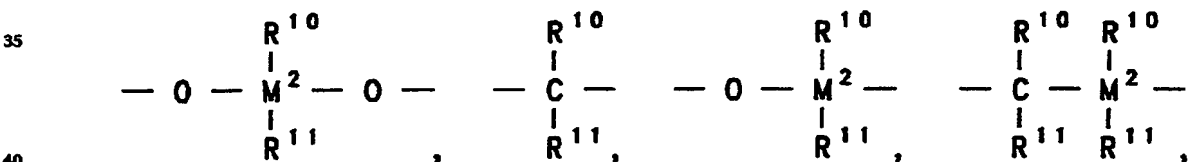
3. Geträgertes Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, wobei R mindestens eine thiohaltige Gruppe, wie eine Thiolgruppe, C₃-C₂₀-Arylthiolgruppe, C₂-C₂₀-Alkenylthiolgruppe, C₁-C₂₀-Alkylthiolarylgruppe oder C₃-C₂₀-Arylthioalkenylgruppe ist.
4. Geträgertes Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Metallocenkomponente bevorzugt ein Metallocen der nachstehenden Formel I



worin

M¹ ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁–C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁–C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆–C₂₀-Arylgruppe, eine C₆–C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂–C₁₀-Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR¹²-Gruppe, wobei R¹² eine C₁ bis C₁₀-Alkylgruppe oder C₆ bis C₁₄-Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten, R³ bis R⁸ und R³ bis R⁸, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁–C₄₀-Kohlenwasserstoffgruppe, die linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, wie eine C₁–C₁₀-Alkylgruppe, C₂–C₁₀-Alkenylgruppe, C₆–C₂₀-Arylgruppe, eine C₇–C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇–C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈–C₄₀-Arylalkenylgruppe, bedeuten, oder benachbarte Reste R⁴ bis R⁸ und/oder R⁴' bis R⁸' mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, R⁹ eine Verbrückung bedeutet, bevorzugt



wobei R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C₁–C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe ist wie eine C₁–C₂₀-Alkyl-, eine C₁–C₁₀-Fluoralkyl-, eine C₁–C₁₀-Alkoxy-, eine C₆–C₁₄-Aryl-, eine C₆–C₁₀-Fluoraryl-, eine C₆–C₁₀-Aryloxy-, eine C₂–C₁₀-Alkenyl-, eine C₇–C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇–C₄₀-Alkylaryl-, oder eine C₈–C₄₀-Arylalkenylgruppe oder R¹⁰ und R¹¹ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und a eine ganze Zahl von Null bis 18 ist, M² Silizium, Germanium oder Zinn ist, und die Ringe A und B gleich oder verschieden, gesättigt oder

ungesättigt sind.

R⁹ kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

5. Geträgertes Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Cokatalysatorkomponente mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung ist, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt. 5

6. Geträgertes Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei zusätzlich eine aluminiumorganische Verbindung enthalten ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysatorsystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei mindestens ein Metallocen und mindestens ein modifizierter Träger gemischt werden und das Katalysatorsystem als Pulver oder mit Lösemittel behaftet erhalten wird. 10

8. Verfahren zur Herstellung eines Polymeren in Gegenwart mindestens eines geträgerten Katalysatorsystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

9. Verwendung eines geträgerten Katalysatorsystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 für die Polymerisation von Olefinen. 15

10. Verwendung eines Polymeren hergestellt nach Anspruch 9 zur Herstellung von Formkörpern wie Folien, Platten, Grobholzkörpern und Rohren.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -